

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
AN 1982:618191 CAPLUS
DN 97:218191
TI Binders for powder coatings containing carboxylated urethane prepolymers and blocked isocyanate groups
IN Farronato, Silvestro; Gazzea, Sergio
PA Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.
SO Eur. Pat. Appl., 22 pp.

CODEN: EPXXDW

DT Patent

LA German

IC C08G018-80; C09D003-72; B05D007-14; C08G018-58

CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN.CNT 3

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	EP 56167	A1	19820721	EP 1981-110861	19811231 <--
	EP 56167	B1	19860226		
	R: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL				
	ES 508489	A1	19830701	ES 1981-508489	19811231
	AT 18243	E	19860315	AT 1981-110861	19811231
	AU 8279220	A1	19820715	AU 1982-79220	19820106
	NO 8200033	A	19820709	NO 1982-33	19820107
	NO 163624	B	19900319		
	NO 163624	C	19900627		
	DK 8200033	A	19820709	DK 1982-33	19820107
	ZA 8200077	A	19821229	ZA 1982-77	19820107
	CA 1200345	A1	19860204	CA 1982-393700	19820107

PRAI IT 1981-19042 19810108

EP 1981-110861 19811231

AB The title coatings, which can be applied by conventional methods, also contain alcs. or their precursors. Thus, a mixt. of carboxylated satd. polyester (Alftalat VAN 9949/1, acid no. 80) 276, bisphenol A-epichlorohydrin copolymer [25068-38-6] (Beckopox VEP2354, epoxy equiv. apprx. 800) 264, carboxylated caprolactam-blocked urethane prepolymer (acid no. apprx. 30, NCO content 13.9%, m.p. 85-90.degree.) 60, polyacrylate flow modifier (Additol XL 490) 10, BaSO₄ 86, TiO₂ 300, and benzoin 4 parts was ground to particle size <100 .mu., electrostatically sprayed on degreased steel, and baked 30 min at 180.degree. to give a 60-.mu. coating with gloss >90%, Erichsen indentation 8 mm, direct and reverse impact strength 160 in.-lb, and pencil hardness 2-3H.

ST powder coating polyurethane; epoxy resin powder coating; caprolactam blocked isocyanate coating; isocyanate blocked powder coating

IT Coating materials

(powder, contg. blocked urethane prepolymers, carboxylated polyesters and epoxy resins)

IT 2451-62-9 25068-38-6

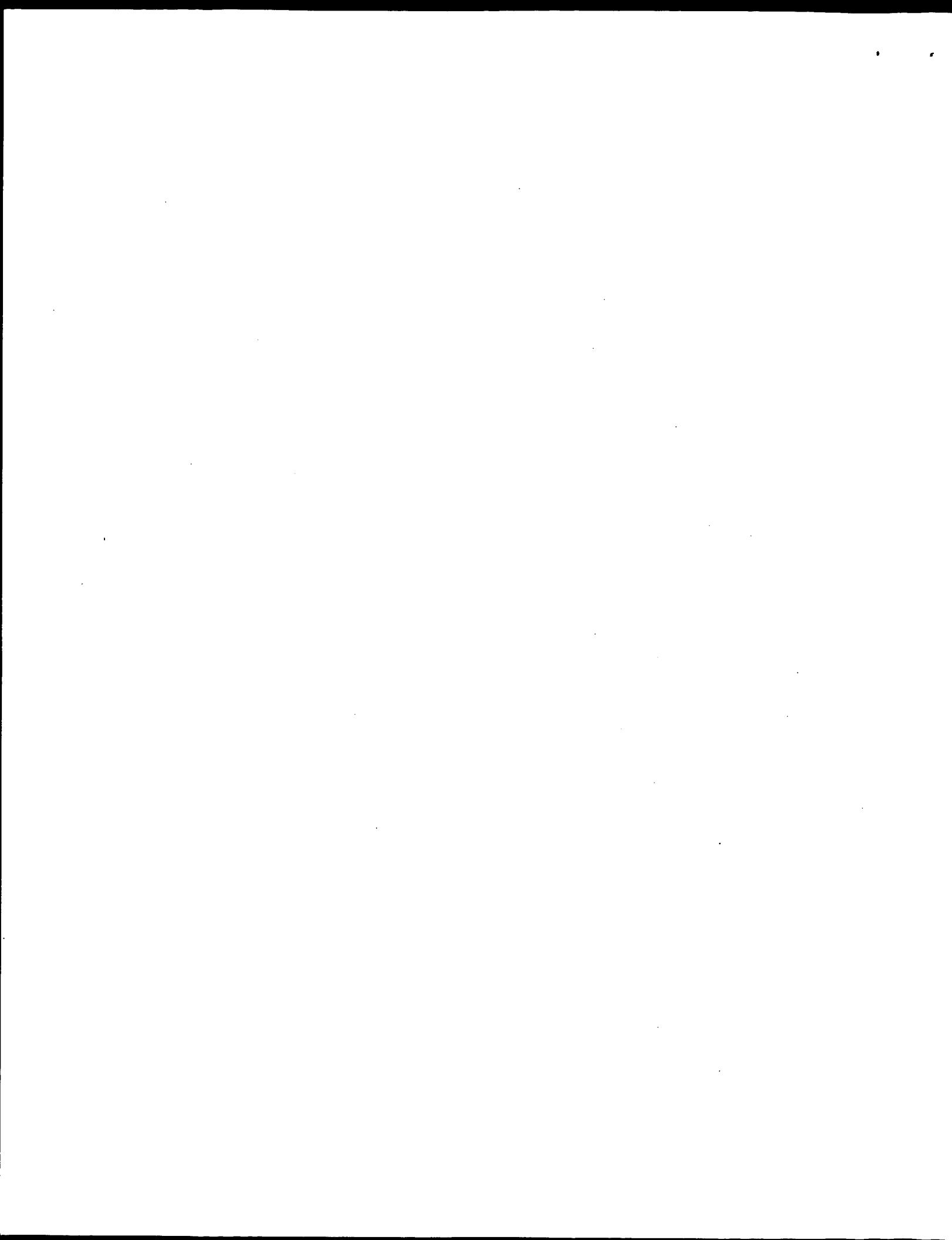
RL: USES (Uses)

(powder coatings, contg. carboxylated polyesters and blocked urethane prepolymers)

IT 83764-46-9 83764-47-0

RL: USES (Uses)

(powder coatings, contg. epoxy resins and carboxylated polyesters)





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 056 167
A1

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 81110861.2

⑯ Int. Cl.³: **C 08 G 18/80, C 09 D 3/72,**
B 05 D 7/14, C 08 G 18/58

⑯ Anmeldetag: 31.12.81

⑯ Priorität: 08.01.81 IT 1904281

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82
Patentblatt 82/29

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

⑯ Erfinder: Farronato, Silvestro, via Sturzo 39, Romano
d'Ezzelino (Vicenza) (IT)
Erfinder: Gazza, Sergio, via Monte Cauriol 15, Bassano
del Grappa (Vicenza) (IT)

⑯ Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen
Polyurethanpräpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte
Metallgegenstände.

⑯ Die Erfindung betrifft feste polymere Bindemittel für
wärmehärtende Pulverlacke, die durch Kombination von
carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit
verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer homofunktionellen und/oder heterofunktionellen Verbindung, die
entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion
bilden kann, erhalten werden. Die Erfindung betrifft
ferner Pulverlackmittel, die solche Bindemittel enthalten,
und damit lackierte Metallgegenstände.

EP 0 056 167 A1

Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände

Die Erfindung betrifft vor allem feste polymere Bindemittel, die zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken geeignet sind, erhalten durch Umsetzung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkapp-
5 ten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer anderen Verbin-
dung, die eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält: Hydroxyl, Epoxyd, Carboxyl, Anhydrid, d.h. eine homofunktionelle oder heterofunktionelle Verbindung.

10 Im folgenden bezieht sich "homofunktionell" auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung, die einen einzigen Typ funktioneller Gruppen aufweist, nämlich Hydroxyl oder Epoxid. "Heterofunktionell" bezieht sich da-
gegen auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktions-
15 fähige Verbindung mit verschiedenen funktionellen Gruppen, die nebeneinander in dem Molekül vorhanden sind, wovon we-
nigstens eine Epoxyd und/oder Hydroxyl ist neben z.B. Car-
boxyl und/oder Anhydrid. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit Epoxyd und Hydroxyl, Carboxyl und Hydroxyl, Hydroxyl
20 einerseits und Carboxyl und/oder Anhydrid usw.. Die vor-
liegende Erfindung betrifft ferner wärmehärtende Pulver-
lacke, deren Bindemittel aus einem oder mehreren festen polymeren erfindungsgemäßen Bindemitteln besteht.

25 Pulverlacke wurden bekanntlich um die sechziger Jahre in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und haupt-
sächlich zur inneren Beschichtung von Röhren mit einer Lackschichtdicke bis zu 300 μ m verwendet. Der entschei-
dende Anstoß zu ihrer Entwicklung und Verwendung kam jedoch
30 aus Europa, wo im Jahre 1966 in der Bundesrepublik Deutsch-
land die erste Anlage zur elektrostatischen Aufbringung von Pulverlacken in Betrieb gesetzt wurde.

Ökonomische und ökologische Faktoren, wie Energie- und Personalersparnis, Verminderung der Verluste und der Umweltverunreinigung spornten die Forscher dazu an, immer neue Anwendungsgebiete für diese Lacke zu finden, ihre

5 Eigenschaften zu verbessern und ihre Nachteile zu vermindern. Zur Zeit werden Pulverlacke zur inneren Beschichtung von Rohrleitungen zur Beförderung von Erdölprodukten und anderen flüssigen oder gasförmigen Produkten, die gewöhnlich unter dem englischen Ausdruck

10 "pipelines" bekannt sind, zur Lackierung des Karosseriekörpers von Autos nach dem "Revers"-Verfahren, als Lacküberzug für Metallverschlüsse, Metallmöbel, Fahrräder, Nähmaschinen und andere Metallgegenstände verwendet.

Pulverlacke sind zur Herstellung von isolierten elektrischen Drähten und zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten vorgeschlagen worden. Sie haben jedoch

15 auf diesem Gebiet noch keine befriedigenden Resultate gebracht.

20 Die Vorteile, die die Pulverlacke bieten, sind verschiedener Natur: ökonomische, sicherheitsgewährende, umweltschützende und technische. Im einzelnen kann folgendes angeführt werden:

25 Bei der Handaufbringung bedarf es keines Fachpersonals und dieselbe kann auch automatisiert werden. Der Energieaufwand ist bei der Pulverlackierung geringer als bei flüssiger Lackierung, da die Pulverlacke weder organische Lösemittel noch Wasser enthalten, die beim Einbrennen verdampft werden müssen. Dank der Abwesenheit von

30 entflammabaren Lösungsmitteln sind die Versicherungskosten für Anlagen, in denen Pulverlacke verwendet werden, bedeutend niedriger als für solche, wo man gelöste Lacke benutzt. Auch die Verunreinigung der Umwelt ist

35 praktisch null, da nur sehr geringe Mengen von Pulver in die Atmosphäre gelangen können, wenn ein adäquates System zur Abscheidung und Rückgewinnung des Pulvermaterials vorhanden ist. Die Arbeitsbedingungen sind gesünder, da weder Lösungsmitteldämpfe noch übler Geruch

aufreten.

Darüberhinaus entfallen die Antrocknungszeiten der Lack-
schichten. Der lackierte Gegenstand wird direkt zum Ein-
5 brennofen befördert, was eine Verkürzung des Lackierungs-
vorgangs zur Folge hat. Weil kein Lösungsmittel verdampft
werden muß und infolgedessen keine Mängel durch Verdamp-
fung des Lösungsmittels entstehen, ist es möglich, mit nur
einer Beschichtung auch bei beträchtlicher Dicke einen
10 gleichmäßigen Anstrichfilm zu erhalten. Man erzielt
darüberhinaus eine bessere Beschichtung von Unregelmäßig-
keiten auf der Oberfläche, sowie der Ecken und Kanten.
Ferner ist die Porosität des Pulverlackfilms viel ge-
ringer, was zu einer Verbesserung der chemischen und
15 mechanischen Beständigkeit führt.

Andere dem Pulverlack eigene Eigenschaften sind durch die
Tatsache gegeben, daß das Produkt zum Gebrauch fertig
ist, ohne daß der Verbraucher die Viskosität kontrollie-
20 ren oder korrigieren muß und auch dadurch, daß etwaige
Mängel in der Lackierung leicht vor dem Einbrennen im
Ofen behoben werden können.

Pulverlacke haben gegenüber den herkömmlichen wärmehär-
25 tenden Lacken auf Lösungsmittelbasis nur wenige Nachtei-
le. Diese sind: der Übergang auf eine andere Farbe ist in
Anlagen mit nur einer Kabine sehr viel arbeitsaufwendiger;
man kann keine Farbe durch Mischen von zwei oder
mehr Lacken herstellen, man kann keine kastenartigen Tei-
30 le lackieren.

Aus der DD-PS 55 820 sind wärmehärtende Pulverlacke zur
Aufbringung nach dem Staubfließverfahren (Wirbelsinter-
verfahren), durch elektrostatisches Spritzen oder Besprü-
35 hen und nachfolgende Härtung des Lackfilms durch Erhitzen
bekannt. Die Lacke werden nach diesem deutschen Patent
durch pulverförmige Mischungen aus hydroxylgruppenhaltigen

Polyestern und mit Phenol verkappten Polyisocyanaten hergestellt. Die Anwendung von Phenol zur Verkappung der Isocyanatgruppen bringt bekanntlich schwere Nachteile für das Arbeitsmilieu mit sich. Ferner ist die Reaktivität

5 dieser Produkte nicht immer hinreichend, nicht einmal in Gegenwart von Katalysatoren, so daß es zur Bildung von Blasen im Lackfilm und zu anderen Verlaufsstörungen kommen kann, die die Bildung einer guten Lackoberfläche beeinträchtigen.

10

Aus der DE-OS 20 47 718 sind urethangruppen- und carbonsäureestergruppenhaltige Lackbindemittel, vor allem für Pulverlacke bekannt, die außer mit Isocyanaten reaktionsfähigen aktiven Wasserstoffatomen auch mit ξ -Caprolactam 15 verkappte Isocyanatgruppen enthalten und die durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 140°C , vorzugsweise 170°C bis 210°C vernetzen können. Die nach dieser DE-OS erhaltenen Bindemittel unterscheiden sich unabhängig vom Auftragsverfahren von den vorher bekannten durch einen 20 besseren Verlauf. Im Fall der Pulverlacke schreibt man den oben erwähnten Bindemitteln gegenüber den mit Phenol verkappten Isocyanaten (siehe DD-PS 55 820) den weiteren Vorteil zu, daß sie keine Phenole abspalten und somit nicht zu einer Umweltbelastung, nicht zuletzt auch am Arbeits- 25 platz führen.

Trotzdem benötigen auch die aus der DE-OS bekannten Bindemittel, da sie durch Umsetzung von ausschließlich freie Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit verkappten Polyisocyanaten gewonnen werden, eine beachtliche Menge von verkappten Polyisocyanaten und setzen damit eine beachtliche Menge von ξ -Caprolactam oder anderen Verkappungsmitteln während des Einbrennvorganges frei. Außerdem ist die chemische Beständigkeit unbefriedigend. Das ist auf die geringe Vernetzungsdichte des gehärteten Lackfilms zurückzuführen, da die Vernetzung beim Einbrennvorgang nur zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

erfolgt und man somit eine nicht ausreichend dichte Ver-
netzung erzielt, was zu einer begrenzten chemischen
Beständigkeit führt.

5 Aus der DE-OS 2 708 611 ist ein Verfahren zur Herstellung
von Polyurethan-Präpolymeren bekannt, die Carboxylgruppen
und verkappte Isocyanatgruppen enthalten. In dieser An-
meldung wird auch die Verwendung dieser Präpolymeren zur
Herstellung von polymeren Bindemitteln für wärmehärtende
10 Lacke, die entweder in wäßrigen Lösungen, wäßrigen Disper-
sionen, in nicht-wäßrigen Lösungen oder ohne Lösungsmittel
(natürlich nur im Falle, daß das Bindemittel selbst
flüssig ist) oder letzten Endes in Pulverform angewendet
werden können, beschrieben. Allerdings geben die dieser
15 DE-OS gemäß hergestellten Bindemittel in Wirklichkeit
keine Pulverlacke mit befriedigender Qualität, da, weil
sie vor allem als wasserlösliche Produkte vorgesehen sind,
die Carboxylgruppen der Polyurethan-Präpolymeren den
Epoxygruppen gegenüber überwiegen und deshalb die nach dem
20 Einbrennen frei bleibenden Carboxylgruppen leicht durch
Chemikalien anfällig sind.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, feste
polymere Bindemittel für Pulverlacke zu schaffen, die
25 nicht die genannten Nachteile der bekannten Bindemittel
aufweisen und die es erlauben, wärmehärtende Pulverlacke
herzustellen, die leicht mit den herkömmlichen Techni-
ken, z.B. nach dem Staubfließverfahren oder mittels Ver-
spritzen in einem elektrischen Feld (elektrostatisches
30 Pulversprühverfahren = EPS-Verfahren) aufgetragen werden
können und fehlerfreie, glatte, glänzende Überzüge mit
ausgezeichneter Haftung, besten mechanischen Eigenschaften,
beachtlicher chemischer Beständigkeit und Wetterbeständig-
keit ergeben.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, wärmehärtende Pulverlacke zu schaffen, die außer daß sie zur Lackierung von Metallgegenständen allgemein verwendet werden können, vor allem zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten, Metalldrähten, insbesondere von elektrischen Leitungsdrähten geeignet sind.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden aus der Beschreibung und den folgenden Beispielen klar ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel werden erhalten durch Kombination von A) einem carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40, vorzugsweise 7 - 20 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl (SZ) von 1 - 200, vorzugsweise von 5 - 80 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion, z.B. von Carboxyl- mit Epoxydgruppen bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden. Mit anderen Worten ist die Umsetzung der 3 Komponenten zum Präpolymeren so durchgeführt worden, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen im wesentlichen, z.B. bis auf einen Restgehalt von nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO, durch Hydroxylgruppen kompensiert werden. Die verkappten Isocyanatgruppen werden dann unter Einbrennbedingungen mit verbliebenen freien oder unter den Einbrennbedingungen aus z.B. Carboxyl- und Epoxydgruppen gebildeten Hydroxylgruppen umgesetzt.

35 Insbesondere können diese Bindemittel durch folgende Kombinationen erhalten werden:
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige

5 Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen +

10 carboxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

15 Präpolymeres + epoxy- und hydroxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + anhydrid- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen

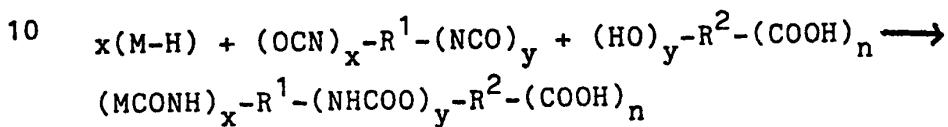
20 Präpolymeres + hydroxyl- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen und im allgemeinen Präpolymeres + homofunktionelle Verbindung + heterofunktionelle Verbindung

Bevorzugt werden die Präpolymeren mit homo- und/oder heterofunktionellen Verbindungen umgesetzt, die Gruppen enthalten, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen 25 mit Carboxylgruppen reagieren können.

Der Ausdruck "Präpolymeres" steht in dieser Beschreibung für ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres mit verkappten Isocyanatgruppen. Die Zusammensetzung dieses 30 Präpolymeren wird im folgenden näher erläutert werden.

Die Präpolymeren, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel geeignet sind, werden z.B. nach dem in der DE-OS 2 708 611 beschriebenen Verfahren erhalten, indem man ein Isocyanat, das in seinem Molekül

5 mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweist, mit einer Hydroxycarbonsäure und einem Verkappungsmittel, d.i. einer weiteren, aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung umsetzt nach dem Schema



wobei M-H eine Verbindung ist, die ein aktives, zur 15 Reaktion mit einem Isocyanat befähigtes Wasserstoffatom enthält, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, 20 vorzugsweise höchstens 15 beträgt. Diese Umsetzung soll in der Weise erfolgen, daß sich aus dem Polyisocyanat und der Hydroxycarbonsäure praktisch hydroxylgruppenfreie, wenigstens oligomere Produkte bilden.

25 Als Ausgangsprodukte für die Polyurethan-Präpolymeren kann man übliche Polyisocyanate verwenden, wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Triphenylmethyl-4,4',4"-triisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat Polyphenyl-polymethyl-isocyanat, 30 Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Methylcyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethyldiisocyanat, Diäthylfumarhexylisocyanat, Bis-(3-Methyl-4-isocyanatocyclo-hexyl-)methan, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl-)propan, den Methylester des 35 Lysindiisocyanats, das Biuret des Hexamethylendiisocyanats, Diisocyanate dimerer Säuren, 1-Methyl-benzol-2,4,5-triisocyanat, Biphenyl-2,4,4'-triisocyanat, das Triisocyanat aus 3 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser mit 16 % NCO-Gehalt und weitere wenigstens zwei NCO-Gruppen pro Molekül enthaltende Verbindungen.

Als Hydroxycarbonsäuren verwendet man Verbindungen, die mindestens eine -OH und eine -COOH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie Glykolsäure, Salizylsäure, Weinsäure, p-Hydroxybenzoësäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Rizinolsäure, Phenylglykolsäure, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Pentansäure und andere.

Als Verkappungsmittel M-H kann man z.B. Verbindungen verwenden, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie Phenol, 2,4-Diisobutylphenol, Brenzcatechin, Kresol, Isooctylphenol, p-tert.-Butylphenol, Phenylphenol oder Verbindungen mit einer >NOH-Gruppe wie Methyläthylketoxim, Benzophenonoxim, Azetoxim, das Oxim des Brenztraubenaldehyds oder cyclische Verbindungen mit einer -CO-NH-Gruppe wie α -Pyrrolidon, Piperidon-2, ϵ -Caprolactam, Äthylmalonat, Acetessigsäureäthylester, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Diphenylamin, Acylmercaptane, aliphatische Mercaptane, 4-Hydroxydibenzyl, 6-Hydroxytetrahydronaphthalin, einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol, die verschiedenen Butanole, Pentanole und Hexanole, tertiäre Monoalkoholamine wie Dimethyläthanolamin, Diäthyläthanolamin, Dimethylisopropanolamin, 3-Dimethylaminopropanol, 1-Diäthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, Äthyloxyäthylanilin, N,N-Dimethyl-meta-aminophenol, N,N-Diäthyl-meta-aminophenol, 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol, 4,4-Bis-(dimethylamino)benzhydrol, Aziridinäthanol, N- β -Hydroxyäthylmorpholin, N- β -Hydroxyäthylpyrrolidin, 3-Hydroxy-N-methylpiperidin, 4-Hydroxy-N-methylpiperidin, N-Hydroxypiperidin und andere mehr.

Die gleichzeitige Anwesenheit zweier verschieden-funktionaler Gruppen im Molekül der Präpolymeren, d.h. der Carboxylgruppen und der verkappten Isocyanatgruppen, verleiht diesen Präpolymeren eine vorzügliche Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen technischen Gegebenheiten, da beide funktionelle Gruppen an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind und zu Polymeren mit stark ausgeprägter dreidimensionaler Struktur mit größerer Vernetzungsdichte führen.

Erfindungsgemäß können die zur Herstellung von Pulverlacken geeigneten polymeren Bindemittel auf der Basis der Präpolymeren hergestellt werden, indem man als Partner der Vernetzungsreaktion z.B. folgende Verbindungen verwendet:

5 wendet:

A) Gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Epoxyverbindungen. Bevorzugte Epoxyverbindungen sind:

10 1) Poly-(Epoxyalkyl)-Äther aliphatischer oder cycloaliphatischer Polyhydroxyverbindungen, wie des Trimethyloläthans, Trimethylolpropans, Tris(hydroxyäthyl)-isocyanurats, Glyzerins, Pentaerythrins.

15 2) Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrinen, wie Epichlorhydrin mit monomeren mehrwertigen Phenolen wie 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4-Hydroxyphenyl)-äthan, Bis(4-Hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxynaphthalin, ferner das Trisglycidylisocyanurat.

20 3) Glycidyläther von mehrwertigen phenolischen Verbindungen wie Novolaken und Resolen, gewonnen aus der Kondensation des Phenols und/oder der Kresole mit Formaldehyd.

25 4) Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Diglycidylester der Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder aus Polyester abgeleitete Polyglycidylester oder auch Verbindungen mit freien Carbonsäuregruppen.

30 5) Feste Acrylharze mit Glycidylgruppen.

35 B) Verbindungen mit mehr als einer freien Hydroxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Polyäther, hydroxylierte Alkyd- und Acrylharze, Pentaerythrit, Trimethyloläthan bzw. -propan, Glycerin, Lactone, Polylactone.

C) Carboxylverbindungen mit mehr als einer freien Carboxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Alkydharze, Acrylharze und Anhydride.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel sind besser als die bekannten binären Bindemittel, sowohl vom chemischen als vom mechanischen Standpunkt aus gesehen, gerade wegen der kettenbildenden Reaktion zwischen den

5 zwei oder mehreren Komponenten, aus denen das erfindungsgemäße feste polymere Bindemittel gebildet wird.

Die mit den erfindungsgemäßen festen Bindemitteln erhaltenen Lacke können außer Farbstoffen oder Pigmenten auch

10 einen oder mehrere der üblichen zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Zusätze enthalten, wie Füllstoffe, Verlaufsmittel, Oxydationshemmer usw.. Um die Einbrennzeit und die Einbrenntemperaturen zu vermindern, kann man Beschleuniger und Katalysatoren einsetzen, wie Zinknaphthenat
15 und -octoat, Zinnoctoat, Dibutylzinndilaurat, Lithiumbenzoat und -hydroxyd, Zinn- und Zinkchlorid, Titan-, Vanadin- und Zirkon-alkoholate, Metallsalze von organischen Carbonsäuren, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, Salze der Phosphorsäure, Amine und Amidine, substituierte und nicht
20 substituierte Harnstoffe und Polyharnstoffe, Pyrazolone, Pyrimidine, Imidazol und dessen Derivate. Weitere Zusätze sind z.B. aromatische Diketone wie Benzoin, die punktuelle Zersetzung unterbinden und damit die Porenbildung herabdrücken. Diese werden im allgemeinen in Mengen von
25 0,1 - 3, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln hergestellten Pulverlacke können mit den üblichen

30 Mischapparaten erzeugt werden, wie Extruder, Doppel-Z-Mischer und ähnliche, indem man zusammen mit den oben genannten polymeren Präpolymeren zusätzliche Vernetzer und eventuell die üblichen in der Lackindustrie verwendeten Zusätze, wie Pigmente, Verlaufsmittel, Thixotropiermittel, Füllstoffe und Katalysatoren (siehe oben) einsetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln erhaltenen Pulverlacke können leicht auf die übliche Weise, wie nach dem Staubfließverfahren oder nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren, und darauf folgendes Einbrennen der Lackschicht bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise 140 - 220°C, appliziert werden, wobei man eine Lackschicht mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sowie sehr guter chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit erhält. Auch wenn eines oder mehrere Produkte, welche in dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten sind, nicht in fester Form vorhanden sind, ist es wichtig, daß die wärmehärtenden Pulverlacke nach der Homogenisierung, der Zermahlung und der Siebung pulverig sind und nicht während der Aufbewahrung zusammenbacken und zusammenballen. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke entsprechen vollkommen diesen Anforderungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter "Teile" sind jeweils "Gewichtsteile" zu verstehen. Die Schlagfestigkeit wurde jeweils nach ASTM D 2794 in inch x pound gemessen. Der Auftrag erfolgt in allen Beispielen auf ein entfettetes Stahlblech nach UNICHIM, d.h. einer italienischen Norm für die Prüfung von Farben. Der Glanz wird stets nach Gardner in % mit einem Einfallswinkel von 60° gemessen.

Beispiele

- 1) 276 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 9949/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von etwa 80, 264 Teile Beckopox VEP 2354, d.i. ein Epoxydharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, mit einem Epoxy-Äquivalent von ungefähr 800, 60 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Iso-cyanatgruppen, die mit ξ -Caprolactam verkappt sind, auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats, mit einer SZ von etwa 30, etwa 13,9 % NCO und einem Schmelzpunkt von

etwa 85 - 90°C (Indurente 4426 der Hoechst Sara S.p.A.), 10 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacrylatbasis (Additol XL 490, 100 %, der Hoechst AG), 4 Teile Benzoin, 86 Teile Permanentweiss (Bariumsulfat) und 300 5 Teile TiO_2 -R-85, ein Rutil-Titandioxydpigment der Firma TDF-TIOFINE-BV, Holland, werden sehr gut miteinander vermischt und dann in einem Extruder bei 90 - 100°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird der Strang in einer Mühle zermahlen und zusätzlich gesiebt, so daß man Pulver 10 lacke mit einer unter 100 μm liegenden Korngrösse erhält.

Das so erhaltene Produkt wird mit einer elektrostatischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech aufgetragen und bei 180°C für 30 Minuten eingebrennt. Man erhält eine etwa 60 μm dicke Lackschicht mit einem Glanz über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 8 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestigkeit 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit der Bleistifthärte 2-3H. 15

20 2) 466 Teile eines hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALF-TALAT VAN 9939/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer OH-Zahl von 40 - 60, 124 Teile des im Beispiel 1 genannten Polyurethans, 10 Teile PT 810, d.i. ein Trisglycidylisocyanurat der CIBA GEIGY, Basel (CH), 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 4 Teile Benzoin, 86 Teile Permanentweiss und 300 Teile TiO_2 -R-85 werden auf die gleiche Art wie in Beispiel 1 beschrieben, verarbeitet. Das so erhaltene Material zeigt nach Auftragen nach dem Wirbelsinterverfahren auf ein entfettetes Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 190°C hervorragende chemische und mechanische Eigenschaften. 25 30

3) 500 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0131 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von 5 etwa 35 und noch einem geringem Anteil an freien Hydroxylgruppen sowie einem FP von 75 bis 80°C, ~~80 Teile eines im Beispiel 1 genannten Härters~~, 42 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), 10 Teile des im Beispiel 1 genannten Verlaufmittels, 5 Teile Benzoin, 85 Teile Permanentweiss und 10 300 Teile TiO_2 -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von hervorragenden chemischen 15 und mechanischen Eigenschaften.

4) 458 Teile eines Polyesterharzes mit freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzung von einer Hydroxycarbonsäure und mehrwertigen Alkoholen mit aromatischen und aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 0498 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 20 15, OH-Zahl von ungefähr 50 und FP 83-85°C, 21 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), ~~121 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans~~, 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 85 Teile Permanentweiss und 300 Teile TiO_2 -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen 25 glatten und glänzenden Lackfilm von 40 μm Dicke mit hervorragender Haftung auf dem Metall und mit einer Elastizität 30 von 10 mm bei der Erichsen-Tiefung.

5) 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Carboxylgruppen 35 enthaltenden gesättigten Polyesterharzes, 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes, ~~40 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Isocyanatgruppen, die mit ϵ -Caprolactam verkappt sind.~~

auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats (Indurante 00546 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 10, ungefähr 15 % NCO und FP von ungefähr 75 bis 85°C, 56 Teile eines gesättigten Polyesterharzes mit freien Hydroxylgruppen, erhalten aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0592 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 3 und OH-Zahl von etwa 50, 4 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacrylatbasis (Additol VXL 5919 der Vianova Kunstharz AG, Graz, Österreich), 5 Teile Benzoin und 355 Teile TiO_2 -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von etwa 30 μ m mit einem Glanz von über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 9,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestigkeit über 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit der Bleistifthärte 2H.

20) 6) 400 Teile eines Epoxydharzes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent 875 - 975, 200 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 10 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und 390 Teile TiO_2 -R-85 werden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufgebracht und 30 Minuten bei 200°C eingebrannt. Man erhält einen 50 um dicken Lackfilm mit gutem Verlauf, mit einem Glanz von 81 %, einer Elastizität von 7,2 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter Schlagfestigkeit von 160 und indirekter Schlagfestigkeit von 150, einer Bleistifthärte 2H und einer guten Lösungsmittelbeständigkeit.

30) 7) 400 Teile des im Beispiel 6 verwendeten Epoxydharzes, 170 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 30 Teile eines aus mehrwertigen Carbonsäuren und deren Anhydriden aufgebauten Harzes (Additol VXL 1524 der Hoechst AG) mit SZ von etwa 420 und einer Anhydridzahl von 270,

15 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und
385 Teile TiO_2 -R-85 werden wie im Beispiel 1 beschrieben,
verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elek-
trostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufge-
5 bracht und durch 30 minütiges Einbrennen bei $200^{\circ}C$ gehär-
tet. Der so erhaltene 50 μm dicke Lackfilm zeigt einen gu-
ten Verlauf, ist halbmatt, hat einen Glanz von 68 %, eine
Elastizität von 5,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, eine direk-
te und indirekte Schlagfestigkeit von 120, eine Bleistift-
10 härte 3H und eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit.

Patentansprüche:

1. Festes polymeres Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke, erhalten durch Kombination von A) einem carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % verkappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

3. Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine Säurezahl von 5 - 80 aufweist.

4. Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema

$$x \text{ M-H} + (\text{OCN})_x \text{-R}^1 \text{-} (\text{NCO})_y + (\text{HO})_y \text{-R}^2 \text{-} (\text{COOH})_n \longrightarrow (\text{MCONH})_x \text{-R}^1 \text{-} (\text{NHCOO})_y \text{-R}^2 \text{-} (\text{COOH})_n$$

gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind, die auf jeden Fall über dem Nullwert liegen und jeweils höchstens 15 und vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymeres eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
- 10 6. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.
- 15 7. Wärmehärtender Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß dieser wenigstens ein Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 20 8. Pulverlacke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe noch wenigstens ein aromatisches Diketon enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
- 25 9. Mit einem wärmehärtenden Pulverlackmittel gemäß Anspruch 7 oder 8 lackierter Metallgegenstand.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack nach Anspruch 7 oder 8 auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingearbeitet wird.

Patentansprüche für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Bindemittels für wärmehärtende Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, daß man A) ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und

5 Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, kombiniert, wobei die Verbindung

10 B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % verkappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine Säurezahl von 5 - 80 aufweist.

20

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema

25
$$x M-H + (OCN)_x R^1 - (NCO)_y + (HO)_y R^2 - (COOH)_n$$

$$(MCONH)_x R^1 - (NHCOO)_y R_2 - (COOH)_n$$

gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur

30 Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymeres eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial 5 verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.

10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren 15 können.

20 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß noch wenigstens ein aromatisches Diketon mitverwendet wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.

25 8. Verwendung eines Bindemittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken.

30 9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack, der ein Bindemittel nach nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält, auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei 30 Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingearbeitet wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	<p><u>DE - A - 2 708 611 (HOECHST)</u></p> <p>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-3; Seite 5; Absätze 2,4; Seite 7, Beispiel 1; Seite 8, Absatz 2; Seite 12, Beispiel 2 *</p> <p>---</p>	1-7	C 08 G 18/80 C 09 D 3/72 B 05 D 7/14 C 08 G 18/58
A	<p><u>EP - A - 0 017 215 (VIANOVA KUNST-HARZ)</u></p> <p>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-5 Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 12; Seite 6, Zeilen 7-23</p> <p>----</p>	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
			C 08 G C 09 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p><i>X</i></p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort Haag	Abschlußdatum der Recherche 19-04-1982	Prüfer VAN PUYSBERGEOCK	